

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-056558

(43)Date of publication of application : 27.02.2001

---

(51)Int.Cl. G03F 7/039  
G03F 7/004  
G03F 7/30  
G03F 7/38  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 11-234290

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1999

(72)Inventor : ISHIKAWA KIYOSHI

KATSUMATA YASUHIKO

---

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION AND RESIST PATTERN FORMING METHOD USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemical amplification type positive type resist composition capable of forming a resist pattern with a high ratio of a residual film in the unexposed part by using an organic solvent comprising a mixture of a specified principal solvent and an auxiliary solvent capable of remaining in a resist film formed on a substrate after pre-exposure heating in a specified temperature range and post-exposure heating in a specified temperature range.

SOLUTION: A compound which generates an acid when irradiated by radiation and a copolymer containing units derived from hydroxy( $\alpha$ -methyl)styrene and units derived from a (meth)acrylic ester having an acid dissociable dissolution inhibiting group are dissolved in an organic solvent comprising a mixture of at least one principal solvent and an auxiliary solvent capable of remaining in a resist film formed on a substrate after pre-exposure heating in the range of 130-160° C and subsequent post-exposure heating in the range of 100-140° C in a lithography process. The principal solvent is selected from 2-heptanone, a propylene glycol monoalkyl ether, etc.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) By the exposure of radiation. it dissolving in the (C) organic solvent and a copolymer including a unit derived from acrylic ester which has a unit and (b-2) an acid dissociation nature dissolution control group which are derived from a compound which generates acid, and (B) (b-1) hydroxy(alpha-methyl) styrene (meta-). The (C) ingredient in a becoming positive resist composition 2(c-1)-heptanone, At least one main solvent chosen from propylene glycol monoalkyl ether, propylene glycol monoalkyl ether acetate, and lactic acid lower alkyl ester, (c-2) A chemical amplification type positive resist composition which consists of a mixture with an auxiliary solvent which can remain in a resist film formed on a substrate after front [ exposure ] heat-treatment of the not less than 130 \*\* range of 160 \*\* or less in a lithography step, and not less than 100 \*\* processing [ exposure afterbaking ] of succession of 140 \*\* or less.

[Claim 2](C) The chemical amplification type positive resist composition according to claim 1 with which it comes to mix an ingredient at 60 (c-1) to 90 % of the weight, and 40 (c-2) to 10% of the weight of a rate.

[Claim 3]The chemical amplification type positive resist composition according to claim 1 or 2 whose (c-2) is gamma-butyrolactone.

[Claim 4]A chemical amplification type positive resist composition given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 3 whose (c-1) is ethyl lactate.

[Claim 5](B) A chemical amplification type positive resist composition given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 4 which are the copolymers in which an ingredient consists of 50 – 90 mol of unit (b-1) % and (b-2) 10 – 50 mol of unit %.

[Claim 6](B) A chemical amplification type positive resist composition given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 4 which are the copolymers in which an ingredient includes a unit derived from the aforementioned (b-1) unit, the aforementioned (b-2) unit, and (b-3) styrene.

[Claim 7](B) The chemical amplification type positive resist composition according to claim 6 which is a copolymer in which an ingredient consists of 50 – 85 mol of unit (b-1) % and 2 – 30 mol of unit (b-2) %, and (b-3) 2 –30-mol %.

[Claim 8]An acid dissociation nature dissolution control group The 3rd class alkyl group, a cyclic acetal group, a chain acetal group, A chemical amplification type positive resist composition given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 7 which are at least one sort chosen from a cycloalkyl group, 1-alkyl cycloalkyl group, and 1-alkyl poly cycloalkyl group.

[Claim 9]The chemical amplification type positive resist composition according to claim 8 which is at least one sort as which an acid dissociation nature dissolution control group is chosen from a tert-butyl group, a tetrahydropyranyl group, an ethoxyethyl group, a cyclohexyl group, 1-methylcyclohexyl group, and 1-ethyl cyclohexyl group.

[Claim 10]A chemical amplification type positive resist composition given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 9 which furthermore blend (D) fatty amine by 0.01 – 1.0 weight section to (B) ingredient 100 weight section.

[Claim 11]A chemical amplification type positive resist composition given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 10 which furthermore blend (E) organic carboxylic acid, oxo acid of Lynn, or its derivative by 0.01 – 1.0 weight section to (B) ingredient 100 weight section.

[Claim 12]A chemical amplification type positive resist composition for electron beams using a chemical amplification type positive resist composition given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 11.

[Claim 13](I) A process of applying a chemical amplification type positive resist composition given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 12 on a substrate, (II) Heat-treat this substrate before exposure in [ 130 or more \*\* ] 160 \*\* or less, A resist pattern formation method which has a process of forming a resist film, a process of carrying out exposure afterbaking processing of the (III) this resist film selective exposure or a process of carrying out electron beam lithography, and in not more than more than (IV)100 \*\*140 \*\*, and a process that carries out (V) alkaline development.

\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the resist pattern formation method which used a chemical amplification type positive resist composition and it.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the lithography process which needs the definition near [ using a chemical amplification type positive resist ] 0.25 micrometer is beginning to be put in practical use. 0.15–0.22 micrometer of design rules on the other hand, the minuteness making of a semiconductor device increases increasingly, and using the KrF excimer laser, Development of the process of the next generation and the following \*\* generation who need the minute pattern of 0.10 micrometer or less using an ArF excimer laser using the electron beam further 0.10–0.15 micrometer is furthered.

[0003]In order to attain such minuteness making, many chemical amplification type positive resist compositions are proposed conventionally, but the point what kind of resist solvent to use is also a part for research. For example, at least one sort of solvents chosen as JP,6-11836,A from 3-methoxy methyl

propionate and 3-ethoxyethyl propionate, Ketone solvent like 2-heptanone in JP,6-130665,A  
 JP,6-308734,A 2, The mixed solvent of ethyl lactate and 3-ethoxyethyl propionate to JP,7-36189,A.  
 Propylene glycol alkyl ether acetate to JP,7-36190,A. Propylene glycol dialkyl ether to JP,7-84359,A. The  
 partially aromatic solvent of lactic acid alkyl ester, propylene glycol alkyl ether, and/or propylene glycol alkyl  
 ether acetate to JP,7-84360,A. The solvent containing the mono- ketone compound of the carbon numbers  
 5-10 to JP,7-84361,A. The solvent containing carboxylate to JP,7-92662,A to a partially aromatic solvent  
 with carboxylate, propylene glycol alkyl ether, and/or propylene glycol alkyl ether acetate, and JP,7-92663,A.  
 The mixed solvent of butyl acetate and 3-ethoxyethyl propionate is proposed. In JP,60-205444,A,  
 JP,5-113667,A, and the No. 266112 [ six to ] gazette. The chemical amplification type positive resist which  
 used for the resinous principle the copolymer which consists of a hydroxy (alpha-methyl) styrene unit and a  
 tert-butyl (meta) acrylate unit is proposed. To JP,7-209868,A, JP,7-230169,A, and JP,10-186665,A.  
 Although the chemical amplification type positive resist which used for the resinous principle the copolymer  
 which consists of a hydroxy (alpha-methyl) styrene unit, a styrene unit, and a tert-butyl (meta) acrylate unit  
 is proposed, The combination of the main solvent and auxiliary solvent in this invention explained below is  
 not indicated at all by these gazettes. Although the mixed resist solvent of propionic acid ethoxyethyl and  
 gamma-butyrolactone is indicated to JP,10-69082,A, this resist is negative resist and this invention differs  
 in a base-material-resin ingredient. Although the mixed resist solvent of ethyl lactate and  
 gamma-butyrolactone is indicated to JP,10-133377,A, the base-material-resin ingredient including the  
 acrylate unit containing a cyclic carbonate portion (meta) is used for it.  
 It differs in a base-material-resin ingredient with this invention.  
 Although the mixed resist solvent of lactic acid lower alkyl ester and gamma-butyrolactone is proposed by  
 JP,4-362645,A, This gazette is the dissolution control type resist containing a quinone diazide system  
 compound and alkalis soluble resin, and chemical amplification type resist completely differs in a  
 base-material-resin ingredient and a photosensitive component.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]in formation of the minute pattern of 0.22 micrometer or less  
 using a chemical amplification type positive resist, it is now in the conventional technology which it needed  
 to compare with conventional resist thickness conventionally, and needed to thin-film-ize, and film  
 decrease of few unexposed parts was no longer allowed by this also compared with before, and was  
 described above -- there is room for an improvement. Therefore, the purpose of this invention is in offer of  
 the formation method of the resist pattern using the chemical amplification type positive resist composition  
 and it which can form a resist pattern with a large unexposed part remaining rate of membrane.

[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention persons got solving the above technical problems  
 wholeheartedly by making into a certain specific combination a solvent used for specific resist as a result of  
 examination. To namely, a thing which this invention provides with a chemical amplification type positive  
 resist composition. . Are characterized by comprising the following. (A) By the exposure of radiation. a  
 positive resist composition which dissolves a copolymer including a unit derived from acrylic ester which  
 has a unit and (b-2) an acid dissociation nature dissolution control group which are derived from a  
 compound which generates acid, and (B) (b-1) hydroxy(alpha-methyl) styrene (meta-) in the (C) organic

solvent.

(C) At least one main solvent in which an ingredient is chosen from 2(c-1)-heptanone, propylene glycol monoalkyl ether, propylene glycol monoalkyl ether acetate, and lactic acid lower alkyl ester.

(c-2) A mixture with an auxiliary solvent which can remain in a resist film formed on a substrate after front [ exposure ] heat-treatment of the not less than 130 \*\* range of 160 \*\* or less in a lithography step, and not less than 100 \*\* processing [ exposure afterbaking ] of succession of 140 \*\* or less.

This invention provides the aforementioned chemical amplification type positive resist composition with which it comes to mix the (C) ingredient at 60 (c-1) to 90 % of the weight, and 40 (c-2) to 10% of the weight of a rate. This invention provides the aforementioned chemical amplification type positive resist composition whose (c-2) is gamma-butyrolactone. This invention provides the aforementioned chemical amplification type positive resist composition whose (c-1) is ethyl lactate. This invention provides the aforementioned chemical amplification type positive resist composition which is a copolymer in which the (B) ingredient consists of unit (b-1) 50-90-mol % and (b-2) unit 10-50-mol %. This invention provides the aforementioned chemical amplification type positive resist composition which is a copolymer in which the (B) ingredient includes a unit derived from the aforementioned (b-1) unit, the aforementioned (b-2) unit, and (b-3) styrene. As for this invention, the (B) ingredient provides the aforementioned chemical amplification type positive resist composition which is a copolymer which consists of unit (b-1) 50-85-mol % and unit (b-2) 2-30-mol %, and (b-3) 2 -30-mol %. An acid dissociation nature dissolution control group this invention The 3rd class alkyl group, a cyclic acetal group, The aforementioned chemical amplification type positive resist composition which is at least one sort chosen from a chain acetal group, a cycloalkyl group, 1-alkyl cycloalkyl group, and 1-alkyl poly cycloalkyl group is provided. An acid dissociation nature dissolution control group this invention A tert-butyl group, a tetrahydropyranyl group, The aforementioned chemical amplification type positive resist composition which is at least one sort chosen from an ethoxyethyl group, a cyclohexyl group, 1-methylcyclohexyl group, and 1-ethyl cyclohexyl group is provided. This invention provides the aforementioned chemical amplification type positive resist composition which blends (D) fatty amine by 0.01 - 1.0 weight section to (B) ingredient 100 weight section further. This invention provides the aforementioned chemical amplification type positive resist composition which blends (E) organic carboxylic acid, oxo acid of Lynn, or its derivative by 0.01 - 1.0 weight section to (B) ingredient 100 weight section further. This invention provides a chemical amplification type positive resist composition for electron beams which uses the aforementioned chemical amplification type positive resist composition. A process of applying a chemical amplification type positive resist composition of the (I) above [ this invention ] on a substrate, (II) Heat-treat this substrate before exposure in [ 130 or more \*\* ] 160 \*\* or less, A resist pattern formation method which has a process of forming a resist film, a process of carrying out exposure afterbaking processing of the (III) this resist film selective exposure or a process of carrying out electron beam lithography, and in not more than more than (IV)100 \*\*140 \*\*, and a process that carries out (V) alkaline development is provided.

[0006]

[Embodiment of the Invention]Although the (A) ingredient used for this invention is not limited that what is necessary is [ especially ] just a compound which generates acid by the exposure of radiation but a publicly known acid generator can be used until now, an anion is onium salt of the fluoro alkyl-sulfonic-acid ion of

the carbon numbers 1-10 preferably. Phenyliodonium or sulfonium which may be replaced by a lower alkoxy group like a methyl group, an ethyl group, propyl, n-butyl group, a low-grade alkyl group like tert-butyl or a methoxy group, and an ethoxy basis as a cation of onium salt is mentioned. It is the fluoro alkyl-sulfonic-acid ion in which some or all of the alkyl group of the hydrogen atom was fluorinated as an anion. [ of the carbon numbers 1-10 ] Since the intensity as sulfonic acid falls, so that a carbon number becomes long, and so that a fluorination rate (the fluorine atom in an alkyl group comparatively) becomes small, the fluoro alkyl sulfonic acid in which all of the hydrogen atoms of the alkyl group of the carbon numbers 1-5 were fluorinated is preferred. Specifically Trifluoro methanesulfonate or nonafluorobutane sulfonate of - diphenyliodonium, - Trifluoro methanesulfonate or nonafluorobutane sulfonate of bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium, - Trifluoro methanesulfonate or nonafluorobutane sulfonate of triphenylsulfonium, - Trifluoro methanesulfonate or nonafluorobutane sulfonate of Tori (4-methylphenyl) sulfonium, - Trifluoro methanesulfonate or nonafluorobutane sulfonate of Tori (4-methoxyphenyl) sulfonium, - Trifluoro methanesulfonate of dimethylphenyl sulfonium or nonafluorobutane sulfonate, trifluoro methanesulfonate of methylcyclohexyl 2-oxocyclohexyl sulfonium, or nonafluorobutane sulfonate is mentioned. Trifluoro methanesulfonate of triphenylsulfonium or nonafluorobutane sulfonate, trifluoro methanesulfonate of bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium, or nonafluorobutane sulfonate is [ among these ] preferred. these -- one sort -- or two or more sorts may be used simultaneously.

[0007]a copolymer including the unit derived from the acrylic ester which has the unit and (b-2) acid dissociation nature dissolution control group with which the (B) ingredient used for this invention is derived from (i) (b-1) hydroxy(alpha-methyl) styrene (meta-). Or it is a copolymer including the unit derived from the (ii) aforementioned (b-1) unit, the aforementioned (b-2) unit, and (b-3) styrene. Since such a copolymer has a unit (b-2), it is alkali insolubility before exposure, but it is influenced by the acid by which it was generated from the (A) ingredient by exposure (b-2), the acid dissociation nature dissolution control group of a unit \*\*\*\*s, and carboxylic acid is produced. Therefore, an exposure part serves as alkali solubility and can form the resist pattern of a positive type. By using such a copolymer, compared with the polyhydroxy styrene which introduced the acid dissociation nature dissolution control group into some hydroxyl groups, for example, it becomes high contrast and is desirable at high sensitivity.

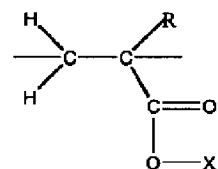
[0008](b-1) The unit derived from hydroxy(alpha-methyl) styrene is a hydroxystyrene unit or a unit derived from alpha-methyl hydroxystyrene.

[0009](b-2) The unit derived from the acrylic ester which has an acid dissociation nature dissolution control group (meta), it is expressed with the following general formula (I)s, for example. Since a majority of such units are already reported in the chemical amplification type positive resist, it can use without being limited in particular from them.

[0010]

[Formula 1]

一般式 (I)



[0011](The inside R of a formula is a hydrogen atom or a methyl group, and, as for it, X is an acid dissociation nature dissolution control group)

the acid dissociation nature dissolution control group of X -- the 3rd, such as a tert-butyl group and a tert-amyl group, -- a class alkyl group; tetrahydropyranyl group. Cyclic acetal groups, such as a tetrahydrofuranyl group; An ethoxyethyl group, Chain acetal groups, such as a methoxy propyl group; Cycloalkyl group; 1-methylcyclohexyl groups, such as a cyclohexyl group and a cyclopentyl group, 1-alkyl cycloalkyl groups, such as 1-ethyl cycloalkyl group; it is mentioned as a thing which has at least one desirable sort and which is chosen from 1-alkyl poly cycloalkyl groups, such as 1-methyl adamantyl group and 1-ethyl adamantyl group, etc.

[0012]As corresponding (meta) acrylic ester, more specifically Acrylic acid (meta) tert-butyl, (Meta) Acrylic acid tert-amyl, acrylic acid (meta) tetrahydropyranyl, (Meta) Acrylic acid tetrahydrofuranyl, acrylic acid (meta) ethoxyethyl, (Meta) Acrylic acid ethoxypropyl, acrylic acid (meta) 1-methylcyclohexyl, (Meta) Ester of acrylic acid 1-ethylcyclohexyl, acrylic acid (meta) 1-methyl adamantyl, acrylic acid (meta) 1-ethyl adamantyl, acrylic acid (meta), and 2-hydroxy-3-PINANON, etc. are mentioned. Acrylic acid (meta) tert-butyl, acrylic acid (meta) tetrahydropyranyl especially, (Meta) At least one sort chosen from acrylic acid ethoxyethyl, acrylic acid (meta) cyclohexyl, acrylic acid (meta) 1-methylcyclohexyl, and acrylic acid (meta) 1-ethylcyclohexyl is preferred. Acrylic acid (meta) tert-butyl is [ among these ] preferred especially.

[0013]a copolymer of (i) may also include a unit derived from publicly known (meta-) acrylic acid, acrylic ester (meta-), etc. if needed in addition to (b-1) (b-2)). (i) a copolymer -- 50 - 90 mol of unit (b-1) % -- desirable -- 55 -85-mol % and (b-2) 10 - 50 mol of unit % -- preferably, 15 -45-mol% of range is excellent in contrast, an unexposed part remaining rate of membrane improves, and it is desirable. (i) weight average molecular weight -- 5000-20000 -- the range of 8000-15000 is preferred preferably.

[0014](ii) A copolymer of (b-1) and (b-2) a unit is the same as that of said (i), and includes a styrene unit further (b-3). Without lowering a glass transition point of this copolymer by including (b-3), since solubility over alkali is controllable, it is suitable. a copolymer of (ii) may also include a unit derived from publicly known (meta-) acrylic acid, acrylic ester (meta-), etc. if needed in addition to (b-1) and (b-2) (b-3). (ii) a copolymer -- 50 - 85 mol of unit (b-1) % -- desirable -- 60 -80-mol % and 2 - 30 mol of unit (b-2) % -- desirable -- 10 -25-mol %, and (b-3) 2 -30-mol % -- preferably, sensitivity and unexposed part remaining rate of membrane of 5 -20-mol [% of range ] improve, and it is preferred. (ii) weight average molecular weight of a copolymer -- 3000-20000 -- the range of 5000-12000 is preferably preferred.

[0015]It may mix suitably, and several copolymers in which rates of each unit of (b-1), (b-2), and (b-3) differ may be used for a copolymer of (i) and (ii), and it may mix (i) and (ii) suitably. For example, it is suitable even if it mixes 70 - 90 mol of unit (b-1) %, and 30 - 10 mol of unit (b-2)% of copolymer, and 50 - 70 mol of unit (b-1) % and 30 - 50 mol of unit (b-2)% of copolymer with a weight percentage of 8:2 thru/or 2:8. A copolymer of (i) which was described above, and (ii) can be prepared with a conventional method.

[0016](A) An ingredient can be preferably used at 1 to 10% of the weight of a rate 0.1 to 20% of the weight to the (B) ingredient.

[0017]An ingredient used for this invention (c-1) is what constitutes the main solvent of a resist solvent, (A) An ingredient, the (B) ingredient which is base material resin, (D) mixed suitably if needed that the following

explains, (E) While being able to dissolve ingredients, such as a color as an ingredient and an antihalation agent, and a surface-active agent, and being able to form a resist film on a substrate, it is a solvent which does an effect of this invention so good. That is, an ingredient used for this invention (c-1) is at least one chosen from 2-heptanone, propylene glycol monoalkyl ether, propylene glycol monoalkyl ether acetate, and lactic acid lower alkyl ester. As an alkyl group in these solvents, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, etc. are mentioned. Specifically, monomethyl ether of propylene glycol, monoethyl ether, monopropyl ether and monobutyl ether, monomethyl ether of propylene glycol acetate, monoethyl ether, monopropyl ether, monobutyl ether, etc. are mentioned. Especially, since it excels in the solubility of onium salt suitable as an acid generator and high sensitivity-ization can be attained, lactic acid lower alkyl ester, for example, methyl lactate, ethyl lactate, lactic acid propyl, and butyl lactate are preferred, and ethyl lactate is especially the most preferred.

[0018]An ingredient used for this invention (c-2) is used as auxiliary ingredients of an ingredient (c-1), Like (c-1), the (A) ingredient, the (B) ingredient, the (D) ingredient, the (E) ingredient, After being able to dissolve ingredients, such as a color and a surface-active agent, and performing heat-treatment before exposure (prebaking) and exposure afterbaking (PEB) processing in the usual lithography step, it is an organic solvent which can remain in a resist film formed on a substrate. Whether I hear that that survival is possible does not volatilize thoroughly in the above-mentioned prebaking and PEB treatment, there is, and it can remain. It can judge by analyzing a resist film obtained by heating a substrate which provided resist coating in usual time in lithography at the maximum temperature of prebaking and PEB. A solvent which does not volatilize thoroughly in the above-mentioned prebaking and PEB treatment, Specifically, a solvent of a high boiling point is mentioned from (c-1), such as gamma-butyrolactone (204 \*\* of boiling points under ordinary pressure), N-methyl-2-pyrrolidone (202 \*\* of the boiling points), and benzyl salicylate (208 \*\* of the boiling points) (154.1 \*\* of boiling points under ordinary pressure of ethyl lactate). 151.5 \*\* of the boiling points of 2-heptanone, 170.1 \*\* of the boiling points of propylene glycol monobutyl ether. In a strict meaning, although steam pressure and the boiling point showing volatility differ from each other, in a general tendency, steam pressure of retarder thinner is high, and there is a tendency which remains in a resist film at prebaking or PEB temperature. As a thing with such (c-2) optimal ingredient, it is gamma-butyrolactone.

(c-2) The ingredient can also mix and use two or more sorts if needed. : (1) which is as follows when it explains more concretely although the usual lithography step is used commonly here — first, on substrates, such as a silicon wafer, resist application liquid is applied by the spinner method, and resist coating is formed.

(2) Rank second, give prebaking which volatilizes a solvent from a resist film, and form a resist film.

(3) Rank second, irradiate with far ultraviolet rays, such as KrF, ArF, and F<sub>2</sub> excimer laser, via a mask pattern, or draw an electron beam, and form a latent image.

(4) Rank second and perform indispensable PEB treatment to chemical amplification type resist.

(5) Finally, develop negatives with an alkaline aqueous solution like a developing solution, for example, 1 to 10-% of the weight tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution, and form a resist pattern. In this invention, prebaking is performed in [ not less than 130 \*\* ] 160 \*\* or less, and PEB treatment is performed in [ not less than 100 \*\* ] 140 \*\* or less. Desorption according that temperature of prebaking and PEB treatment is within the limits of the above to acid of an acid dissociation nature dissolution control group in



the (B) ingredient is raised further. When temperature of prebaking and PEB treatment exceeds a maximum, there is a tendency which a resist pattern of a positive type negative-izes. It is good to perform prebaking in [ not less than 140 \*\* ] 155 \*\* or less, and to perform PEB treatment in [ not less than 115 \*\* ] 135 \*\* or less preferably. Although what is necessary is just to choose prebaking and PEB treatment time suitably, they are usually about 30 to 120 seconds.

[0019]In such a lithography step, when an ingredient (c-2) remains in a resist film at the time of prebaking and PEB treatment, an unexposed part remaining rate of membrane improves, and resist thickness is dramatically useful in a process which is 2000–5000Å especially 5000Å or less.

[0020](C) The mixing ratio of an ingredient is good to blend (c-1) at a rate in 70 to 80 % of the weight, and to blend (c-2) at 30 to 20% of the weight of a rate preferably 40 to 10% of the weight 60 to 90% of the weight. According to the mentioned range, unexposed part film decrease is preferred especially small. If a maximum of a mentioned range is exceeded on the other hand, since definition will deteriorate, it is not desirable. By considering it as such a partially aromatic solvent, compared with a time of using a resist solvent as an independent solvent, film decrease of an unexposed part is controlled and a good resist pattern with a large unexposed part remaining rate of membrane is formed. Sensitivity also improves. It is effective in furthermore roughness (wave of a resist line pattern) of a resist pattern which poses a problem being improved in recent years. Other publicly known resist solvents may be arbitrarily blended in the range which does not deviate from the purpose of this invention.

[0021]Loadings of the (C) ingredient can take into consideration viscosity of a constituent, thickness of a resist film to form, etc., and can determine them suitably.

[0022]In this invention, in order to blend (D) fatty amine if needed in order to raise time delay (lengthening after exposure and placing temporal stability), and to improve sensitivity lowering and a substrate dependency, (E) organic carboxylic acid, oxo acid of Lynn, or its derivative may be blended.

[0023]As fatty amine, for example Diethylamine, triethylamine, N-propylamine, di-n-propylamine, tri-n-propylamine, Aliphatic series low-grade amine, such as tri-isopropanolamine, isopropylamine, tributylamine, tripentylamine, triethanolamine, dipropanolamine, and tripropanolamine, is mentioned.

[0024]As organic carboxylic acid, although organic carboxylic acid, such as saturation or unsaturation aliphatic carboxylic acid, alicyclic carboxylic acid, and aromatic carboxylic acid, can be mentioned, it is not limited in particular. As saturated-fat fellows carboxylic acid, univalent or polyvalent carboxylic acid of formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, isobutyric acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, etc. is mentioned. As unsaturation aliphatic carboxylic acid, acrylic acid, crotonic acid, isocrotonic acid, 3-butene acid, methacrylic acid, 4-pentene acid, propiolic acid, 2-butene acid, maleic acid, fumaric acid, acetylene carboxylic acid, etc. are mentioned. As alicyclic carboxylic acid, 1,1-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,1-cyclo HEKISHIRUJI acetic acid, etc. are mentioned. As aromatic carboxylic acid, aromatic carboxylic acid which has substituents, such as hydroxyl groups, such as para-hydroxybenzoic acid, o-hydroxybenzoic acid, 2-hydroxy-3-nitrobenzoic acid, phthalic acid, terephthalic acid, and isophthalic acid, a nitro group, and a carboxyl group, is mentioned. A concrete target as oxo acid of phosphorus, or its derivative Phosphoric acid, phosphorous acid, Phosphoric acid, such as phosphoric acid di-n-butyl ester and diphenyl phosphate ester, phosphorous acid, or a derivative like those

ester, Phosphonic acid, phosphonic acid dimethyl ester, phosphonic acid di-n-butyl ester, Phosphonic acid, such as phenylphosphonic acid, phosphonic acid diphenyl ester, and phosphonic acid dibenzyl ester, and a derivative like those ester, Although phosphinic acid, such as phosphinic acid and phenylphosphinic acid, and a derivative like those ester are mentioned, it is not limited to these.

[0025](D) A blending ratio of fatty amine has 0.05 – 0.5 preferably good weight section 0.01 to 1.0 weight section to (B) ingredient 100 weight section. Resist pattern shape and sensitivity improve that it is this range, and it is desirable. (E) Organic carboxylic acid, oxo acid of phosphorus, or a blending ratio of the derivative has 0.05 – 0.5 preferably good weight section 0.01 to 1.0 weight section to (B) ingredient 100 weight section. Definition and sensitivity improve that it is this range, and it is desirable.

[0026]In this invention, a compatible additive, for example, an antihalation agent, a surface-active agent, etc. can be blended further suitably if needed. In order to improve the definition of a resist pattern further, it is good to make an inorganic or organic antireflection film intervene between a substrate and a photosensitive layer obtained using a constituent of this invention. Especially a constituent of this invention is useful as a positive resist composition for electron beams.

[0027]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example explain this invention further.

Example 1(A) ingredient triphenylsulfonium nonafluorobutane sulfonate 6.85 weight-section (B) ingredient (i) 80 mol of hydroxystyrene unit % of the weight average molecular weight 12000, and 20 mol of tert-butyl acrylate unit% of copolymer 60 mol of hydroxystyrene unit % of 30 weight-section weight average molecular weight 12000, and 40 mol of tert-butyl acrylate unit% of copolymer . The 70 weight-section (C) ingredient triethanolamine The 0.088 weight-section (D) ingredient salicylic acid After dissolving a 0.06 weight-section above-mentioned (A) – (D) ingredient in the mixed solvent of ethyl lactate 404 weight section and gamma-butyrolactone 202 weight section, It filtered through the membrane filter with the aperture of 0.2 micrometer, and the positive-resist solution was obtained. The resist layer of 5000 Å of thickness was formed by carrying out the spin coat of the above-mentioned positive-resist solution on a 6-inch silicon wafer, and on the other hand, drying for 90 seconds at 150 °C on a hot plate. By subsequently, electron beam lithography system HITACHI HL-750D (the Hitachi, Ltd. make, accelerating voltage = 50 kV). After drawing a desired pattern with an electron beam, the hole-like resist pattern was obtained by carrying out PEB treatment for 90 seconds at 130 °C, and subsequently carrying out paddle development for 65 seconds in tetramethylammonium hydroxide solution 2.38% of the weight. Thus, the obtained hole-like resist pattern was resolved to 100 nm. The sensitivity in that case (light exposure) was 5.0mJ/cm<sup>2</sup>. The amount of film decreases of the unexposed part was 99%, and when it asked for the remaining rate of membrane as after-development resist thickness to resist thickness at the time of spreading, it was 98%.

[0028]In example 2 Example 1, the positive-resist solution was obtained like Example 1 except having replaced the (B) ingredient with the following resinous principle (B').

(B') Ingredient (ii)

63 mol of hydroxystyrene unit % of the weight average molecular weight 12000. 25 mol of tert-butyl acrylate unit % and 12 mol of styrene unit% of copolymer Copolymer of 70 mol of hydroxystyrene unit % of 30 weight-section weight average molecular weight 12000, 25 mol of tert-butyl acrylate unit %, and the styrene unit 5 By the 70 weight-section following \*\*. When resist patterning was carried out like Example 1, the

hole-like resist pattern was obtained. Thus, the obtained hole-like resist pattern was resolved to 100 nm. The sensitivity in that case (light exposure) was  $5.0\text{microC}/\text{cm}^2$ . The amount of film decreases of the unexposed part was 100A, and when it asked for the remaining rate of membrane as after-development resist thickness to resist thickness at the time of spreading, it was 98%.

[0029]In example 3 Example 1, the positive-resist solution was obtained like Example 1 except having replaced the partially aromatic solvent with mixed solvent 606 weight section of ethyl lactate and gamma-butyrolactone (weight ratio 50:50). Subsequently, when resist patterning was carried out like Example 1, the hole-like resist pattern was obtained. Thus, the obtained hole-like resist pattern was resolved to 120 nm. The sensitivity in that case (light exposure) was  $5.5\text{microC}/\text{cm}^2$ . The amount of film decreases of the unexposed part was 100A, and when it asked for the remaining rate of membrane as after-development resist thickness to resist thickness at the time of spreading, it was 98%.

[0030]In comparative example 1 Example 1, the positive-resist solution was obtained like Example 1 except having replaced the partially aromatic solvent with 606 weight sections by an ethyl lactate independent. Subsequently, when resist patterning was carried out like Example 1, the hole-like resist pattern was obtained. Thus, the obtained hole-like resist pattern was resolved to 100 nm. The sensitivity in that case (light exposure) was  $5.5\text{microC}/\text{cm}^2$ . The amount of film decreases of the unexposed part was 187A, and when it asked for the remaining rate of membrane as after-development resist thickness to resist thickness at the time of spreading, it was 96%.

[0031]

[Effect of the Invention]According to this invention, the formation method of the resist pattern using the chemical amplification type positive resist composition and it which can form a resist pattern with a large unexposed part remaining rate of membrane is provided.

---

[Translation done.]

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I		サーチワード*(参考)	
G 0 3 F	7/039	6 0 1	G 0 3 F	7/039	6 0 1	2 H 0 2 5
	7/004	5 0 1		7/004	5 0 1	2 H 0 9 6
	7/30			7/30		
	7/38	5 0 1		7/38	5 0 1	
		5 1 1			5 1 1	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁) 最終頁に続く						
(21)出願番号	特願平11-234290		(71)出願人 000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地			
(22)出願日	平成11年 8 月20日 (1999. 8. 20)		(72)発明者 石川 清 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内			
			(72)発明者 勝間田 泰彦 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内			
			(74)代理人 100057874 弁理士 曾我 道照 (外 6 名)			
			最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 未露光部残膜率の大きいレジストパターンを形成可能な化学増幅型ポジ型レジスト組成物およびそれを用いたレジストパターンの形成方法を提供すること。

【解決手段】 （A）放射線の照射により酸を発生する化合物及び（B）（b－1）ヒドロキシ（ $\alpha$ －メチル）スチレンから誘導される単位及び（b－2）酸解離性溶解抑制基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位を含む共重合体を（C）有機溶剤に溶解してなるポジ型レジスト組成物において、（C）成分が、例えば乳酸エチルからなる主溶剤と、 $\gamma$ －ブチロラクトンからなる補助溶剤との混合物である化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (B) (b-1) ヒドロキシ ( $\alpha$ -メチル) スチレンから誘導される単位及び (b-2) 酸解離性溶解抑制基を有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位を含む共重合体を (C) 有機溶剤に溶解してなるポジ型レジスト組成物において、(C) 成分が、

(c-1) 2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート及び乳酸低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つの主溶剤と、(c-2) リソグラフィ工程における130℃以上160℃以下の範囲の露光前加熱処理後かつ後続の100℃以上140℃以下の露光後加熱処理後に、基板上に形成されたレジスト膜中に残存可能な補助溶剤との混合物からなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 (C) 成分が、(c-1) 60~90重量%と(c-2) 40~10重量%の割合で混合されてなる請求項1に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 (c-2) が  $\gamma$ -ブチロラクトンである請求項1または2に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 (c-1) が乳酸エチルである請求項1ないし3のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 (B) 成分が(b-1) 単位50~90モル%及び(b-2) 単位10~50モル%からなる共重合体である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項6】 (B) 成分が前記(b-1) 単位、前記(b-2) 単位及び(b-3) スチレンから誘導される単位を含む共重合体である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項7】 (B) 成分が(b-1) 単位50~85モル%、(b-2) 単位2~30モル%及び(b-3) 2~30モル%からなる共重合体である請求項6に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 酸解離性溶解抑制基が第3級アルキル基、環状アセタール基、鎖状アセタール基、シクロアルキル基、1-アルキル-シクロアルキル基及び1-アルキル-ポリシクロアルキル基から選択される少なくとも1種である請求項1ないし7のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項9】 酸解離性溶解抑制基がtert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基及び1-エチルシクロヘキシル基から選択される少なくとも1種である請求項8に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項10】 さらに(D) 脂肪族アミンを(B) 成分100重量部に対し0.01~1.0重量部で配合してなる請求項1ないし9のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項11】 さらに(E) 有機カルボン酸もしくはリンのオキソ酸又はその誘導体を(B) 成分100重量部に対し0.01~1.0重量部で配合してなる請求項1ないし10のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いる電子線用化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項13】 (I) 請求項1ないし12のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布する工程、(II) 130℃以上160℃以下の範囲で該基板を露光前加熱処理し、レジスト膜を形成する工程、(III) 該レジスト膜を選択的露光又は電子線描画する工程、(IV) 100℃以上140℃以下の範囲で露光後加熱処理する工程、及び(V) アルカリ現像する工程を有するレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学増幅型ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、化学増幅型ポジ型レジストを用いた0.25  $\mu$ m付近の解像性を必要とするリソグラフィプロセスが実用化され始めている。一方、半導体素子の微細化はますます高まり、KrFエキシマレーザを用いたデザインルール0.15~0.22  $\mu$ m、また、ArFエキシマレーザを用いた0.10~0.15  $\mu$ m、さらには、電子線を用いた0.10  $\mu$ m以下の微細パターンを必要とする次世代、次々世代のプロセスの開発が進められている。

【0003】 このような微細化を達成するために、従来、数多くの化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提案されているが、どのようなレジスト溶剤を用いるか、という点も研究対象の一部である。例えば、特開平6-11836号公報には、3-メトキシプロピオン酸メチルと3-エトキシプロピオン酸エチルから選ばれる少なくとも1種の溶媒が、特開平6-130665号公報には、2-ヘプタノンのようなケトン系溶媒が、特開平6-308734号公報二は、乳酸エチルと3-エトキシプロピオン酸エチルの混合溶媒が、特開平7-36189号公報には、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが、特開平7-36190号公報には、プロピレングリコールジアルキルエーテルが、特開平7-84359号公報には、乳酸アルキルエステルとプロピレングリコールアルキルエーテル及び/又はプロピレングリコ

ールアルキルエーテルアセテートの混合溶剤が、特開平7-84360号公報には、炭素数5~10のモノケトン化合物を含有する溶剤が、特開平7-84361号公報には、カルボン酸エステルを含有する溶剤が、特開平7-92662号公報には、カルボン酸エステルとプロピレングリコールアルキルエーテル及び／又はプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとの混合溶剤が、そして特開平7-92663号公報には、酢酸ブチルと3-エトキシプロピオン酸エチルとの混合溶媒が提案されている。また、特開昭60-205444号公報、特開平5-113667号公報、6-266112号公報には、ヒドロキシ(α-メチル)スチレン単位及びtert-ブチル(メタ)アクリレート単位からなる共重合体を樹脂成分に用いた化学増幅型のポジレジストが提案されている。また、特開平7-209868号公報、特開平7-230169号公報、特開平10-186665号公報には、ヒドロキシ(α-メチル)スチレン単位、スチレン単位及びtert-ブチル(メタ)アクリレート単位からなる共重合体を樹脂成分に用いた化学増幅型のポジレジストが提案されているが、これらの公報には、下記で説明する本発明における主溶剤と補助溶剤との組み合わせは何ら開示されていない。また、特開平10-69082号公報には、プロピオン酸エトキシエチルとγ-ブチロラクトンの混合レジスト溶媒が記載されているが、該レジストはネガ型レジストであり、本発明とは基材樹脂成分を異にする。また、特開平10-133377号公報には、乳酸エチルとγ-ブチロラクトンの混合レジスト溶媒が記載されているが、環状カーボネート部分を含む(メタ)アクリレート単位を含む基材樹脂成分を用いており、本発明とは基材樹脂成分を異にする。また、特開平4-362645号公報には、乳酸低級アルキルエステルとγ-ブチロラクトンの混合レジスト溶媒が提案されているが、該公報はキノンジアド系化合物とアルカリ可溶性樹脂を含む溶解抑制型レジストであり、化学増幅型レジストとは基材樹脂成分、感光性成分が全く異なるものである。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】化学増幅型ポジ型レジストを用いた0.22μm以下の微細パターンの形成においては、従来慣用のレジスト膜厚に比し薄膜化する必要があり、これにより僅かな未露光部の膜減りが以前にも増して許されなくなっており、上記した従来技術では今だ改善の余地がある。したがって本発明の目的は、未露光部残膜率の大きいレジストパターンを形成可能な化学増幅型ポジ型レジスト組成物およびそれを用いたレジストパターンの形成方法の提供にある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、特定のレジストに使用する溶剤をある特定の組み合わせにすることにより、上記のような課題を解決する

ことを得た。すなわち本発明は、(A)放射線の照射により酸を発生する化合物及び(B)(b-1)ヒドロキシ(α-メチル)スチレンから誘導される単位及び(b-2)酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される単位を含む共重合体を(C)有機溶剤に溶解してなるポジ型レジスト組成物において、(C)成分が、(c-1)2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート及び乳酸低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つの主溶剤と、

(c-2)リソグラフィ工程における130℃以上160℃以下の範囲の露光前加熱処理後かつ後続の100℃以上140℃以下の露光後加熱処理後に、基板上に形成されたレジスト膜中に残存可能な補助溶剤との混合物からなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(C)成分が、(c-1)60~90重量%と(c-2)40~10重量%の割合で混合されてなる前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(c-2)がγ-ブチロラクトンである前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(c-1)が乳酸エチルである前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(B)成分が(b-1)単位50~90モル%及び(b-2)単位10~50モル%からなる共重合体である前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(B)成分が前記(b-1)単位、前記(b-2)単位及び(b-3)スチレンから誘導される単位を含む共重合体である前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、

(B)成分が(b-1)単位50~85モル%、(b-2)単位2~30モル%及び(b-3)2~30モル%からなる共重合体である前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、酸解離性溶解抑制基が第3級アルキル基、環状アセタール基、鎖状アセタール基、シクロアルキル基、1-アルキルシクロアルキル基及び1-アルキルポリシクロアルキル基から選択される少なくとも1種である前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、酸解離性溶解抑制基がtert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基及び1-エチルシクロヘキシル基から選択される少なくとも1種である前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、さらに(D)脂肪族アミンを

(B)成分100重量部に対し0.01~1.0重量部で配合してなる前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、さらに(E)有機カルボン酸もしくはリンのオキソ酸又はその誘導体を(B)成分100重量部に対し0.01~1.0重量部

で配合してなる前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いる電子線用化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。また本発明は、(I) 前記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布する工程、(II) 130℃以上160℃以下の範囲で該基板を露光前加熱処理し、レジスト膜を形成する工程、(III) 該レジスト膜を選択的露光又は電子線描画する工程、(IV) 100℃以上140℃以下の範囲で露光後加熱処理する工程、及び(V) アルカリ現像する工程を有するレジストパターン形成方法を提供するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明に使用される(A)成分は、放射線の照射により酸を発生する化合物であればよく特に限定されず、これまで公知の酸発生剤を使用できるが、好ましくはアニオンが炭素数1~10のフルオロアルキルスルホン酸イオンのオニウム塩である。オニウム塩のカチオンとしてはメチル基、エチル基、プロピル、n-ブチル基、tert-ブチルのような低級アルキル基またはメトキシ基、エトキシ基のような低級アルコキシ基で置換されていてもよいフェニルヨードニウムまたはスルホニウムが挙げられる。アニオンとしては炭素数1~10のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオンである。炭素数が長くなるほど、またフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)が小さくなるほどスルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数1~5のアルキル基の水素原子の全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸が好ましい。具体的には、

- ・ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、
- ・ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、
- ・トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、
- ・トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、
- ・トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、
- ・ジメチルフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、
- ・メチルシクロヘキシル2-オキソシクロヘキシルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、等が挙げられる。これらのうちトリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス

(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートが好ましい。これらは1種又は2種以上同時に用いてもよい。

【0007】本発明に使用される(B)成分は、(i) (b-1) ヒドロキシ(α-メチル)スチレンから誘導される単位及び(b-2) 酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される単位を含む共重合体、又は(ii) 前記(b-1) 単位、前記(b-2) 単位及び(b-3) スチレンから誘導される単位を含む共重合体である。このような共重合体は(b-2) 単位を有するため、露光前はアルカリ不溶性であるが、露光により(A)成分から発生した酸の影響を受け(b-2) 単位の酸解離性溶解抑制基が脱離しカルボン酸を生じる。従って、露光部がアルカリ可溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成できる。このような共重合体を用いることにより、例えば、酸解離性溶解抑制基を水酸基の一部に導入したポリヒドロキシスチレンに比べ、高感度で高コントラストとなり好ましい。

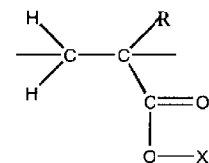
【0008】(b-1) ヒドロキシ(α-メチル)スチレンから誘導される単位とは、ヒドロキシスチレン単位、又はα-メチルヒドロキシスチレンから誘導される単位である。

【0009】(b-2) 酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される単位とは、例えば、次のような一般式(I)で表される。このような単位は化学増幅型のポジレジストにおいて既に多数報告されているので、それらから特に限定されずに用いることができる。

#### 【0010】

##### 【化1】

一般式(I)



【0011】(式中Rは水素原子又はメチル基であり、Xは酸解離性溶解抑制基である)

Xの酸解離性溶解抑制基は、tert-ブチル基、tert-アミル基などの第3級アルキル基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などの環状アセタール基；エトキシエチル基、メトキシプロピル基などの鎖状アセタール基；シクロヘキシル基、シクロペンチル基などのシクロアルキル基；1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロアルキル基などの1-アルキルシクロアルキル基；1-メチルアダマンチル基、1-エチルアダマンチル基などの1-アルキルポリシクロアルキル基などから選択される少なくとも1種が好ましいものとして挙げられる。

【0012】より具体的には、相当する（メタ）アクリル酸エステルとして、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-アミル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフランニル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシプロピル、（メタ）アクリル酸1-メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸1-エチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸1-メチルアダマンチル、（メタ）アクリル酸1-エチルアダマンチル、（メタ）アクリル酸と2-ヒドロキシ-3-ピナノンのエステルなどが挙げられる。中でも、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸1-メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸1-エチルシクロヘキシルから選択される少なくとも1種が好ましい。これらの内特には、（メタ）アクリル酸tert-ブチルが好ましい。

【0013】また、(i)の共重合体は、(b-1)及び(b-2)以外に必要な応じ公知の（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルなどから誘導される単位を含んでもよい。(i)の共重合体は、(b-1)単位50-90モル%、好ましくは55-85モル%及び(b-2)単位10-50モル%、好ましくは、15-45モル%の範囲がコントラストに優れ、未露光部残膜率が向上し好ましい。(i)の重量平均分子量は5000-20000、好ましくは、8000-15000の範囲が好ましい。

【0014】(ii)の共重合体は、(b-1)及び(b-2)単位は前記(i)に同じであり、さらに(b-3)スチレン単位を含む。(b-3)を含むことにより、該共重合体のガラス転位点を下げることなく、アルカリに対する溶解性をコントロールできるので好適である。また、(ii)の共重合体は、(b-1)、(b-2)及び(b-3)以外に必要な応じ公知の（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルなどから誘導される単位を含んでもよい。(ii)の共重合体は、(b-1)単位50-85モル%、好ましくは、60-80モル%、(b-2)単位2-30モル%、好ましくは10-25モル%及び(b-3)2-30モル%、好ましくは、5-20モル%の範囲が感度と未露光部残膜率が向上し好ましい。(ii)の共重合体の重量平均分子量は3000-20000、好ましくは5000-12000の範囲が好ましい。

【0015】また、(i)及び(ii)の共重合体は、(b-1)、(b-2)及び(b-3)の各単位の割合が異なる複数の共重合体を適宜混合して用いてもよいし、(i)と(ii)を適宜混合してもよい。例えば、(b-1)単位70-90モル%と(b-2)単位30-10モル%の共重合体と(b-1)単位50-70モ

ル%と(b-2)単位30-50モル%の共重合体とを8:2乃至2:8の重量割合で混合しても好適である。上記したような(i)及び(ii)の共重合体は、常法により調製することができる。

【0016】(A)成分は、(B)成分に対し、0.1-20重量%、好ましくは1-10重量%の割合で用いることができる。

【0017】本発明に使用される(c-1)成分は、レジスト溶剤の主溶剤を構成するものであって、(A)成分、基材樹脂である(B)成分、下記で説明するような必要に応じ適宜混合される(D)、(E)成分、ハレーション防止剤としての染料、界面活性剤等の成分を溶解でき、基板上にレジスト膜を形成できるものであるとともに、本発明の効果を良好に奏する溶剤である。すなわち、本発明に使用される(c-1)成分は、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート及び乳酸低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つである。これら溶剤におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。具体的にはプロピレングリコールのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル及びモノブチルエーテル、プロピレングリコールアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル及びモノブチルエーテルなどが挙げられる。中でも、酸発生剤として好適なオニウム塩の溶解性に優れ、高感度化が図れることから、乳酸低級アルキルエステル、例えば乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルが好ましく、とくには乳酸エチルが最も好ましい。

【0018】本発明に使用される(c-2)成分は(c-1)成分の補助成分として用いられ、(c-1)と同様に(A)成分、(B)成分、(D)成分、(E)成分、染料及び界面活性剤等の成分を溶解できると共に通常のリソグラフィ工程における露光前加熱処理(プリベーク)と露光後加熱(PEB)処理を施した後に基板上に形成されたレジスト膜中に残存可能な有機溶剤である。残存可能ということは、上記プリベークとPEB処理にて完全には揮発しないということであり、残存可能かどうかは、レジスト塗膜を設けた基板をプリベークとPEBの最大温度にてリソグラフィにおける通常の時間にて加熱し、得られたレジスト膜を分析することにより判断できる。上記プリベークとPEB処理にて完全には揮発しない溶剤とは、具体的には、γ-ブチロラクトン(常圧下での沸点204℃)、N-メチル-2-ピロリドン(同沸点202℃)及びサリチル酸ベンジル(同沸点208℃)などの(c-1)より高沸点の溶剤が挙げられる(乳酸エチルの常圧下での沸点154.1℃、2-ヘプタノンの同沸点151.5℃、プロピレングリコールモノブチルエーテルの同沸点170.1℃)。厳



密な意味においては、揮発性を表す蒸気圧と沸点は異なるが、一般的傾向において高沸点溶剤は蒸気圧が高く、プリベークやPEB温度にてレジスト膜中に残存する傾向がある。このような(c-2)成分の最適なものとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトンである。(c-2)成分は必要に応じ2種以上を混合して用いることもできる。ここで通常のリソグラフィ工程とは、慣用されているものであるが、より具体的に説明すると次のようになる：

(1) まずシリコンウエーハなどの基板上にレジスト塗布液をスピナー法により塗布しレジスト塗膜を形成する。

(2) 次に、レジスト膜から溶剤を揮発させるプリベークを施しレジスト膜を形成する。

(3) 次に、マスクパターンを介してKrF、ArFやF<sub>2</sub>エキシマレーザなどの遠紫外線を照射するか、電子線を描画し、潜像を形成する。

(4) 次に、化学増幅型レジストに必須のPEB処理を施す。

(5) 最後に、現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液のようなアルカリ性水溶液で現像し、レジストパターンを形成する。なお、本発明においてプリベークは130℃以上160℃以下の範囲で行われ、かつPEB処理は100℃以上140℃以下の範囲で行われる。プリベークおよびPEB処理の温度が上記の範囲内であると、(B)成分中の酸解離性溶解抑制基の酸による脱離が一層高められる。プリベークおよびPEB処理の温度が上限を超えると、ポジ型のレジストパターンがネガ化する傾向がある。好ましくは、プリベークが140℃以上155℃以下の範囲で行われ、かつPEB処理が115℃以上135℃以下の範囲で行われるのがよい。プリベークおよびPEB処理時間は、適宜選択すればよいが、通常30~120秒程度である。

【0019】このようなリソグラフィ工程において、プリベーク及びPEB処理時に(c-2)成分がレジスト膜中に残存することにより、未露光部残膜率が向上し、レジスト膜厚が5000Å以下、特に2000~5000Åのプロセスでは非常に有用である。

【0020】(C)成分の混合割合は、(c-1)は60~90重量%、好ましくは70~80重量%、(c-2)は40~10重量%、好ましくは30~20重量%の割合で配合されるのがよい。上記範囲によれば、未露光部膜減りが特に少なく好ましい。一方上記範囲の上限を超えると、解像性が劣化するので好ましくない。このような混合溶剤とすることにより、レジスト溶剤を単独溶剤として使用したときに比べて、未露光部の膜減りが抑制され、未露光部残膜率の大きい良好なレジストパターンが形成される。また、感度も向上する。さらに近年、問題となっているレジストパターンのラフネス(レジストラインパターンのうねり)も改善されるという効

果もある。なお、本発明の目的を逸脱しない範囲で他の公知のレジスト溶剤を任意に配合してもよい。

【0021】また(C)成分の配合量は、組成物の粘度や、形成するレジスト膜の厚さなどを勘案して適宜決定することができる。

【0022】本発明において、必要に応じて、time delay(露光後引き置き経時安定性)を向上させるために

(D)脂肪族アミンを配合したり、また感度低下や基板依存性を改善するために(E)有機カルボン酸もしくはリンのオキソ酸又はその誘導体を配合してもよい。

【0023】脂肪族アミンとしては、例えばジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロパノールアミン、イソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン等の脂肪族低級アミンが挙げられる。

【0024】有機カルボン酸としては、飽和または不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、芳香族カルボン酸等の有機カルボン酸を挙げることができるが、とくに限定されるものではない。飽和脂肪族カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の1価または多価カルボン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸としては、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペンテン酸、プロピオール酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸等が挙げられる。脂環式カルボン酸としては、1,1-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,1-シクロヘキシルジ酢酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の水酸基、ニトロ基、カルボキシル基等の置換基を有する芳香族カルボン酸が挙げられる。燐のオキソ酸若しくはその誘導体としては、具体的はリン酸、亜リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸または亜リン酸あるいはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0025】(D)脂肪族アミンの配合割合は、(B)成分100重量部に対し、0.01~1.0重量部、好

ましくは0.05~0.5重量部がよい。この範囲であると、レジストパターン形状および感度が向上し好ましい。(E)有機カルボン酸もしくは燐のオキソ酸又はその誘導体の配合割合は、(B)成分100重量部に対し、0.01~1.0重量部、好ましくは0.05~0.5重量部がよい。この範囲であると、解像性および感度が向上し好ましい。

【0026】また本発明においては、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止剤や界面活性剤等を適宜配合することができる。なお、レジストパターンの解像性をさらに高めるためには、基板と本発明の組成物を用いて得られる感光層との間に無機または有機の反射防止膜を介在させるとよい。本発明の組成物は、電子線用ポジ型レジスト組成物としてとくに有用である。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。

#### 実施例1

##### (A)成分

トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンサルホネート 6.85重量部

##### (B)成分

##### (i)

重量平均分子量12000のヒドロキシスチレン単位80モル%とtert-ブチルアクリレート単位20モル%の共重合体 30重量部

重量平均分子量12000のヒドロキシスチレン単位60モル%とtert-ブチルアクリレート単位40モル%の共重合体 70重量部

##### (C)成分

トリエタノールアミン 0.088重量部

##### (D)成分

サリチル酸 0.06重量部

上記(A)~(D)成分を乳酸エチル404重量部とγ-ブチロラクトン202重量部の混合溶媒に溶解した後、孔径0.2μmのメンブレンフィルターを通してろ過し、ポジ型レジスト溶液を得た。一方、6インチシリコンウェーハ上に上記ポジ型レジスト溶液をスピコートし、ホットプレート上150℃で90秒間乾燥することにより、膜厚5000Åのレジスト層を形成した。次いで、電子線描画装置HITACHI HL-750D(日立社製、加速電圧=50kV)により、電子線により所望のパターンを描画したのち、130℃で90秒間PEB処理し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間パドル現像することにより、ホール状レジストパターンを得た。このようにして得られたホール状レジストパターンは100nmまで解像された。その際の感度(露光量)は5.0μC/cm<sup>2</sup>であった。また、未露光部の膜減り量は99

Åであり、残膜率を塗布時レジスト膜厚に対する現像後レジスト膜厚として求めたところ、98%であった。

#### 【0028】実施例2

実施例1において、(B)成分を次の樹脂成分(B')に代えた以外は、実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を得た。

##### (B')成分

##### (ii)

重量平均分子量12000のヒドロキシスチレン単位63モル%とtert-ブチルアクリレート単位25モル%とスチレン単位12モル%の共重合体 30重量部

重量平均分子量12000のヒドロキシスチレン単位70モル%とtert-ブチルアクリレート単位25モル%とスチレン単位5の共重合体 70重量部

次いで、実施例1と同様にしてレジストパターンニングしたところ、ホール状レジストパターンを得た。このようにして得られたホール状レジストパターンは100nmまで解像された。その際の感度(露光量)は5.0μC/cm<sup>2</sup>であった。また、未露光部の膜減り量は100Åであり、残膜率を塗布時レジスト膜厚に対する現像後レジスト膜厚として求めたところ、98%であった。

#### 【0029】実施例3

実施例1において、混合溶剤を乳酸エチルとγ-ブチロラクトン(重量比50:50)の混合溶媒606重量部に代えた以外は、実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を得た。次いで、実施例1と同様にしてレジストパターンニングしたところ、ホール状レジストパターンを得た。このようにして得られたホール状レジストパターンは120nmまで解像された。その際の感度(露光量)は5.5μC/cm<sup>2</sup>であった。また、未露光部の膜減り量は100Åであり、残膜率を塗布時レジスト膜厚に対する現像後レジスト膜厚として求めたところ、98%であった。

#### 【0030】比較例1

実施例1において、混合溶剤を乳酸エチル単独で606重量部に代えた以外は、実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を得た。次いで、実施例1と同様にしてレジストパターンニングしたところ、ホール状レジストパターンを得た。このようにして得られたホール状レジストパターンは100nmまで解像された。その際の感度(露光量)は5.5μC/cm<sup>2</sup>であった。また、未露光部の膜減り量は187Åであり、残膜率を塗布時レジスト膜厚に対する現像後レジスト膜厚として求めたところ、96%であった。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明によれば、未露光部残膜率の大きいレジストパターンを形成可能な化学増幅型ポジ型レジスト組成物およびそれを用いたレジストパターンの形成方法が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/30

5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB16 AC06 AD03 BE00  
BG00 CC03 CC20 FA01 FA03  
FA12 FA17  
2H096 AA00 AA25 BA20 DA01 EA06  
FA01 GA08